

## ВПЛИВ ІНТЕРВАЛУ ДОЗУВАНЬ ПЕРОКСИДУ ДИ-ТРЕТ-БУТИЛУ НА ВИХІД ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Дідошак Р.О., 2004

*Розглянуто встановлення основних закономірностей одержання нафтополімерних смол (НПС). Вивчено вплив концентрації вихідних реагентів і температури процесу на фізико-хімічні характеристики синтезованих НПС.*

*Devoted to establishment of general regulates of obtained petroleum resins (PRs) with unsaturated reagents. The influence of the reagents concentration, temperature and time on the values of physical and chemical characteristics obtained carboxylic PRs have been studied. The major features of the process have been determined.*

**Постановка проблеми.** Дослідити вплив інтервалу дозувань пероксидного ініціатора радикальної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  на основні закономірності синтезу НПС. Визначити оптимальні умови проведення процесу та можливі шляхи подальшого застосування синтезованих карбоксилвмісних НПС. Відомий спосіб одержання НПС (I) радикальною (термічною та ініційованою) олігомеризацією фракцій рідких продуктів піролізу (РПП) [1]. Відомий спосіб одержання смоли (I), який містить радикальну олігомеризацію фракції  $C_9$  РПП у присутності ініціатора та відгонку непрореагованих вуглеводнів [2]. Але введення всієї кількості ініціатора спочатку не забезпечує одержання смоли (I) з високим виходом.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Використання ініційованої олігомеризації олефінівмісних фракцій рідких продуктів піролізу для одержання олігомерів є досить перспективним. Незважаючи на те, що НПС можна синтезувати при невисоких температурах – каталітична олігомеризація, технологія їх одержання має ряд недоліків: чимала кількість побічних продуктів та стічних вод, інтенсивне забарвлення синтезованих НПС [1], що різко знижує техніко-економічні показники таких виробництв.

**Мета.** Одержання НПС коолігомеризацією реакційноздатних вуглеводнів на основі олефінівмісної фракції  $C_9$ .

З метою ефективнішого використання ініціатора під час олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  нами вивчалась можливість введення ініціатора пероксиду ди-трет-бутилу (I) порціями через певні інтервали. Дослідження проводили при температурі 473 К протягом 6 годин, концентрація ініціатора (I) 0,06 моль/л (у розрахунку на вихідну фракцію  $C_9$ ). Час першого додаткового дозування вибрали 1 годину від початку олігомеризації. Ініціатор (I) вводили в реакційний об'єм у вигляді його розчину в частині фракції  $C_9$ , що взята для олігомеризації. Співвідношення кількості фракції  $C_9$ , яку завантажили у реактор, до кількості фракції  $C_9$ , яку використали для приготування розчину ініціатора (IV), становило 3:1.

Досліджували три випадки дозування:

7 дозувань з інтервалом 0,5 години;

4 дозування з інтервалом 1 годину;

3 дозування з інтервалом 1,5 години.

Результати експериментів (табл. 1) показали, що при дозуванні з інтервалом у 0,5 години, починаючи з першої, вихід смоли (II) та густина олігомеризату (III) є дуже низькі: 33,8 % та 972 кг/м<sup>3</sup>.

Густина (III) та вихід смоли (II) (рис. 1) зростає після першого дозування ініціатора, після другого – відбувається стабілізація, а після третього (четвертого, п'ятого, шостого та сьомого) – спостерігається зменшення густини (III) та виходу смоли (II): з 2 до 4 години густина олігомеризату зменшується від 967 до 965 кг/м<sup>3</sup>.

Після четвертої години густина зростає від 965 до 972 кг/м<sup>3</sup>, що забезпечує вихід смоли в 33,8 %.

Дослідження показали (табл. 1), що дозування з інтервалом в 1 годину, починаючи з першої години, забезпечує високий вихід смоли (II) та високу густину (III): 54,2 % та 1000 кг/м<sup>3</sup>, відповідно.

Таблиця 1

**Вплив кількості дозувань та інтервалу часу введення ініціатора (I)  
на вихід та фізико-хімічні характеристики смоли (II)**

Кількість дозувань	Інтервал, год	Показники	Ініціатор (I)
7	0,5	Густина олігомеризату, кг/м <sup>3</sup>	972
		Бромне число оліг., гBr <sub>2</sub> /100г	63,3
		Вихід НПС, мас. %	33,8
		Бромне число НПС, гBr <sub>2</sub> /100г	40,2
4	1,0	Густина олігомеризату, кг/м <sup>3</sup>	1000
		Бромне число оліг., гBr <sub>2</sub> /100г	75,2
		Вихід НПС, мас. %	54,2
		Бромне число НПС, гBr <sub>2</sub> /100г	59,7
3	1,5	Густина олігомеризату, кг/м <sup>3</sup>	999
		Бромне число оліг., гBr <sub>2</sub> /100г	75,3
		Вихід НПС, мас. %	54,1
		Бромне число НПС, гBr <sub>2</sub> /100г	59,5

Аналіз росту виходу смоли (II) та густини (III) показав, що олігомеризація перебігає з найбільшою швидкістю протягом перших двох годин (густина (III) становила 988 кг/м<sup>3</sup>). Після введення другої дози ініціатора (I) і до закінчення процесу приріст густини (III) стабільний і становить 2–3 кг/м<sup>3</sup> протягом кожної наступної години.

Завдяки високій швидкості ізотермічної олігомеризації, яка відбувається протягом першої години (конверсія ненасичених вуглеводнів за першу годину досягає близько 50 % [2]), введення в олігомеризат ініціатора (I) на 1 годині перебіг процесу збільшує кількість активних центрів (вільних радикалів). Завдяки їх високій активності швидкість олігомеризації зростає на порядок: між 1 та 2 годинами, приріст густини становить 48 кг/м<sup>3</sup> (від 950 до 988 кг/м<sup>3</sup>).

Аналіз результатів при дозуванні ініціатора (I) з інтервалом часу 1,5 години, починаючи з першої години (табл. 1), показав, що після першого дозування (аналогічно щогодинному) густина олігомеризату (III) у перші дві години є високою і становить 990 кг/м<sup>3</sup> (при щогодинному – 988 кг/м<sup>3</sup>). Але приріст густини (III) між 2 та 2,5 годинами є суттєво низький і становить 2 кг/м<sup>3</sup> (з 990 до 992 кг/м<sup>3</sup>). При цьому висока швидкість олігомеризації за участю ініціатора (I) відбувається протягом часу до 1 години, але більшому за 0,5 години. Наступна доза ініціатора (I) забезпечує приріст густини (III) на 2–3 кг/м<sup>3</sup> за годину. Це доводить, що важливим моментом введення ініціатора є час першого дозування. Як результат, введення першої порції ініціатора (I) через 1 годину після початку процесу олігомеризації, приводить до одержання смоли (II) з виходом 54,1 % та густиною (III) – 999 кг/м<sup>3</sup>.

Зауважимо, що при співвідношеннях (IV) 7:1 та 3:1 (табл. 2) вихід та фізико-хімічні характеристики смоли (II) практично однакові. При співвідношенні (IV) 1:1 спостерігається погіршення виходу та фізико-хімічних характеристик синтезованої смоли (II), ніж при співвідношенні (IV) 3:1 та 7:1. Отже, чим більше співвідношення (IV), тим більш активна участь ініціатора (I) під час олігомеризації фракції  $C_9$  (табл. 2).

Таблиця 2

**Вплив співвідношення (IV) на вихід та фізико-хімічні характеристики смоли (II) при щогодинному дозуванні ініціатора (I)**

Характеристики смоли (II)	Співвідношення (IV)					
	1:1	2:1	3:1	5:1	7:1	10:1
Густина олігомеризату, кг/м <sup>3</sup>	994	996	1000	999	999	997
Бромне число оліг., гBr <sub>2</sub> /100г	65,1	75,0	75,2	74,2	72,3	74,9
Вихід НПС, мас. %	52,3	53,9	54,2	54,1	54,1	53,6
Бромне число НПС, гBr <sub>2</sub> /100г	55,2	57,3	59,7	59,5	59,3	58,4
Молекулярна маса	880	930	990	990	990	970

Результати досліджень показали: оптимальне співвідношення (IV) знаходиться в межах від 3:1 до 7:1.

**Висновки.** Отже, оптимальним часом першого введення дози ініціатора (I) є 1 година з моменту початку олігомеризації; оптимальний інтервал між дозуваннями – 1 година; оптимальне співвідношення (IV) знаходиться в межах від 3:1 до 7:1.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтестеримерных смол* – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Думский С.Ю., Бутов Г.М., Беляков М.Э., Но Б.И. *Новая светлая нефтестеримерная смола – заменитель растительных масел и безотходная технология ее получения // Лакокрасочные материалы и их применение.* – 1996. – № 2–3. – С. 6–9. 3. Хайр С.С. *Технологія одержання нафтолімерних смол співолігомеризацією фракцій  $C_5$  і  $C_9$* ; Автореф. Дис. ...канд. тех. наук: 05.17.04 / Держ. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 1999. – 18 с.

УДК 541.128.13

**В.М. Жизневський, Р.Д. Цибух, О.Е. Барановська, В.В. Гуменецький**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

**КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ**

© Жизневський В.М., Цибух Р.Д., Барановська О.Е., Гуменецький В.В., 2004

*Досліджено кінетику одержання стиролу окиснювальним дегідруванням етилбензолу в присутності  $Fe_2BiMo_2O_x$  каталізатора.*

*The kinetics of styrene obtaining by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene at the presence of  $Fe_2BiMo_2O_x$  catalyst.*

**Постановка проблеми.** Основні напрями використання стиролу – одержання полістиролу на основі акрилонітрилу-бутадієну і стиролу (АВС), стиролу і акрилонітрилу (SAN), стиролу-бутадієнового каучуку. При розгляді ринку нафтохімічних продуктів, включаючи нафту, а також етилен, пропілен, бутадієн, бензол, PhMe, ксилол, стирол, *пара*-ксилол, *орто*-ксилол, а також МТБЕ і аміак, спостерігається збільшення попиту на стирол [1].